

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rights reserved.
197928

Age hardenable lead-calcium-tin alloy - with continuously pptd calcium tin phase giving high corrosion resistance and strength

Patent Assignee: VARTA BATTERIE AG (VARTA)

Inventor: ASSMANN H

Number of Countries: 001

Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2758940	A	19790705				197928 B

Priority Applications (No Type Date): DE 2758940 A 19771230

Abstract (Basic): DE 2758940 A

Age hardenable Pb-Ca-Sn alloy has a Sn:Ca atomic ratio of $\geq 3:1$, a Sn:Ca

wt. ratio of $\geq 89.9:10.1$ and a Ca content of 0.02-0.1 wt. %.

The alloy can be used for lead accumulator grids as well as for cable sheaths, pipes or fittings, and vessels for the chemical industry.

During age hardening, CaSn_3 phase is continuously and homogeneously pptd. giving good strength properties and high corrosion resistance.

Title Terms: AGE; HARDEN; LEAD; CALCIUM; TIN; ALLOY; CONTINUOUS; PRECIPITATION;

CALCIUM; TIN; PHASE; HIGH; CORROSION; RESISTANCE; STRENGTH

Index Terms/Additional Words: ACCUMULATOR; GRID; CABLE; SHEATH; PIPE

Derwent Class: L03; M26

International Patent Class (Additional): C22C-011/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-A01B; L03-E01B1; M26-B04C; M26-B04T

END OF DOCUMENT

51

Int. Cl. 2:

C 22 C 11/06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



29. Juni 1979

DE 27 58 940 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 58 940

21

Aktenzeichen: P 27 58 940.8

22

Anmeldetag: 30. 12. 77

43

Offenlegungstag: 5. 7. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Aushärtbare PbCaSn-Legierung

71

Anmelder: Varta Batterie AG, 3000 Hannover

72

Erfinder: Assmann, Herbert K.G., 8000 München

DE 27 58 940 A 1

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

2758940

8000 München 2 · Bräuhausstraße 4 · Telefon Sammel-Nr. 22 53 41 · Telegramme Zumpat · Telex 529 979

erteilt es

Case P001

HA/S1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aushärtbare PbCaSn-Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß das relative Zinn-Calcium-Atomverhältnis (Gewichtsverhältnis) mindestens 3:1 (89,9:10,1) beträgt und der Calciumgehalt zwischen 0,02 und 0,1 Gewichtsprozent liegt.
2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Calciumgehalt von 0,05 bis 0,08 Gewichtsprozent.
3. Legierung nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Zinngehalt von 0,44 bis 1,90 Gewichtsprozent.
4. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein Zinn-Calcium-Atomverhältnis (Gewichtsverhältnis) von 3,7:1 (11:1).
5. Legierung nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Calciumgehalt von 0,06 Gewichtsprozent.
6. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1

909827/0448

bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C ausgelagert ist.

7. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch 0,02 bis 0,1 Gewichtsprozent Silber.

8. Legierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch 0,05 Gewichtsprozent Silber.

Herbert K. G. Assmann, 8000 München 40

Aushärtbare PbCaSn-Legierung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ausscheidungshärtbare (aushärtbare) PbCaSn-Legierungen, die beispielsweise für die Herstellung von Gittern für wartungsfreie Bleiakkumulatoren verwendet werden können. Gegenüber den bisher in Bleiakkumulatoren verwendeten PbSb-Legierungen zeichnen sich PbCaSn-Legierungen insbesondere dadurch aus, daß während der Ladezyklen keine Gasungsreaktion stattfindet, wodurch ein gasdichtes Versiegeln des Akkumulatorengehäuses möglich wird. Auf diese Weise kann ein vollständig wartungsfreier Bleiakkumulator hergestellt werden, bei dem die Akkumulatorensäure nicht mehr ergänzt werden muß. Wegen der guten Biegegewichselfestigkeit und des günstigen Korrosionsverhaltens der PbCaSn-Legierungen können diese auch als Werkstoff für Kabelmäntel, Leitungsröhre oder Armaturen und Behälter in der chemischen Industrie Verwendung finden.

Übersättigte binäre PbCa-Legierungen mit 0,04 bis 0,08 Gewichtsprozent Calcium entmischen in zwei nacheinander ablaufenden diskontinuierlichen Reaktionen. Wegen des ungünstigen Korrosionsverhaltens, der schlechten Gießeigenschaften und der inhomogenen Entmischung finden binäre PbCa-Legierungen in der Praxis nur beschränkte Anwendung.

Die Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, günstige F stig-

keitseigenschaften und hohen Korrosionswiderstand bei ausscheidungsgehärteten PbCaSn-Legierungen durch homogene Entmischung zu erzielen.

Es wurde nun gefunden, daß günstiges Festigkeits- und Korrosionsverhalten bei PbCaSn-Legierungen dann erzielt werden kann, wenn bei der Ausscheidungshärtung die CaSn_3 -Phase ausgeschieden wird. Erfindungsgemäß wird die CaSn_3 -Phase gerade dann ausgeschieden, wenn die Legierungszusammensetzung das relative Atomverhältnis Calcium zu Zinn von 1 zu 3 erreicht bzw. überschreitet. Da die intermetallische Phase CaSn_3 homogen ausgeschieden wird, wenn die Zinnzugaben die dreifache Atommenge Calcium überschreiten, findet bei dieser Legierungszusammensetzung ein Wechsel zu kontinuierlicher Entmischungsreaktion statt.

Das Entmischungsverhalten von aushärtbaren PbCaSn-Legierungen wird im folgenden anhand einer Legierungsserie mit Calciumgehalten von 0,06 Gewichtsprozent und Zinngehalten von 0 bis 1,50 Gewichtsprozent erläutert. Der Aushärtungsverlauf homogenisierter, bei 20°C gelagerter Proben trennt die PbCa 0,06 SnX-Legierungsserie in zwei Isothermengruppen (Fig. 1). Legierungen, die das relative Atomverhältnis Ca:Sn von 1:3 unterschreiten, werden im folgenden als "zinnarm", und Legierungen, welche dieses Atomverhältnis überschreiten, als "zinnreich" bezeichnet. Bei einem vorgegebenen Calciumgehalt von 0,06 Gewichtsprozent entspricht diesem Atomverhältnis ein Zinngehalt von 0,53 Gewichtsprozent.

Legierungen mit Zinngehalten bis 0,40 Gewichtsprozent zeigen, wie das undotierte binäre Material einen sofortigen Härteanstieg nach dem Abschrecken. "Zinnreiche" Legierungen mit Zinngehalten ab 0,53 Gewichtsprozent härten erst nach Ablauf einer Inkubationszeit aus.

Die Gefügeuntersuchung zeigt für Legierungen mit einem Zinngehalt bis 0,40 Gewichtsprozent die für den diskontinuierlichen Entmischungsablauf typische Ausbildung der Zellfronten (Fig. 2 und 3). Wird der Zinngehalt bis 0,53 Gewichtsprozent erhöht, ist nur noch geringes Keimwachstum diskontinuierlicher Ausscheidungszellen zu beobachten (Fig. 4).

Quantitative metallographische Untersuchungen haben ergeben, daß bei Legierungen, die das relative Atomverhältnis Ca:Sn von 1:3 überschreiten, in einem schmalen Übergangsbereich ein Wechsel von diskontinuierlicher zu kontinuierlicher Entmischungsreaktion stattfindet (Fig. 5 und 6). Zinnreiche Legierungen zeigen bei 20°C Lagerung nur sehr geringe diskontinuierlich entmischte Gefügeanteile, sie liegen bei 3 Volumenprozent für 0,53 Gewichtsprozent Zinnzusatz und fallen bis unter 0,5 Volumenprozent für weiter gesteigerte Zinngehalte.

Erreicht die Zusammensetzung der Legierung gerade das relative Atomverhältnis Ca:Sn von 1:3, führen bis 100°C erhöhte Lagertemperaturen zu größerem Volumenanteil diskontinuierlicher Ausscheidungszellen, wie am Beispiel der Grenzlegierung PbCa 0,06 Sn 0,53 quantitativ nachgewiesen wurde (Fig. 7). Wird das relative Atomverhältnis Ca:Sn von 1:3 nur geringfügig überschritten, so entstehen auch bei erhöhter Auslagertemperatur lediglich schmale Säume diskontinuierlicher Ausscheidung, deren Volumenanteil sehr gering bleibt (Fig. 8).

Wie die Untersuchung der ausgeschiedenen Gleichgewichtsphasen ergeben hat, zeigen zinnfreie und zinnarme Legierungen gegenüber zinnreichen Legierungen unterschiedliche Form, Anordnung und chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen. In Fig. 9 sind anhand von Kohärenzspannungsfeldern zeilenförmig angeordnete CaPb_3 -Ausscheidung in einer 120 Stunden bei 20°C ausgelagerten PbCa 0,06-Legierung erkennbar. Im Gegensatz zu

der zeilenförmig orientierten Ausscheidungsanordnung der binären PbCa-Legierung zeigt die ternäre PbCa 0,06 Sn 0,70-Legierung zu Beginn der Entmischung sehr homogen verteilte Ausscheidungspartikel (Fig. 10). Mikrosondenuntersuchungen an überalterten Proben zinnreicher Legierungen ergaben, daß das Mengenverhältnis für Zinn und Calcium in den Ausscheidungen genau der stöchiometrischen Zusammensetzung der intermetallischen Phase CaSn_3 entspricht (Fig. 11).

Nach diesen Ergebnissen wird die gestellte Aufgabe, nämlich bei ausscheidungshärtbaren PbCaSn-Legierungen den festigkeitsmäßig und bezüglich des Korrosionsverhaltens günstigerem kontinuierlichen Entmischungsvorgang zu erzielen dadurch gelöst, daß die Legierungszusammensetzung das relative Atomverhältnis Ca:Sn von 1:3 erreicht bzw. überschreitet.

Die Ausscheidungshärtung kann dabei sowohl mit beschleunigt abgekühltem PbCaSn-Gußwerkstoff als auch mit homogenisiertem und abgeschrecktem Material erzielt werden.

Besonders feine Dispersion der Ausscheidungen und damit gute Aushärtungsergebnisse werden bei Auslagertemperaturen zwischen 20°C und 50°C erzielt (Fig. 12). Der günstigste Calciumgehalt zur Erzielung hoher Aushärtung liegt zwischen 0,05 bis 0,08 Gewichtsprozent, vorzugsweise bei 0,06 Gewichtsprozent.

Um günstige Voraussetzungen für die Bildung der CaSn_3 -Phase zu schaffen, soll die Legierung mindestens die dreifache Atommenge Zinn im Vergleich zu Calcium und höchstens die bei 20°C im α -Mischkristall lösliche Zinnmenge von 1,90 Gewichtsprozent enthalten, vorzugsweise soll das Atomverhältnis Ca:Sn etwa 1:3,7 betragen.

Weiterhin wurde gefunden, daß eine beträchtliche Beschleunigung der homogenen Ausscheidung bei diesen Legierungen durch ein

Silberzusatz zwischen 0,02 bis 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,06 Gewichtsprozent erzielt wird (Fig. 13).

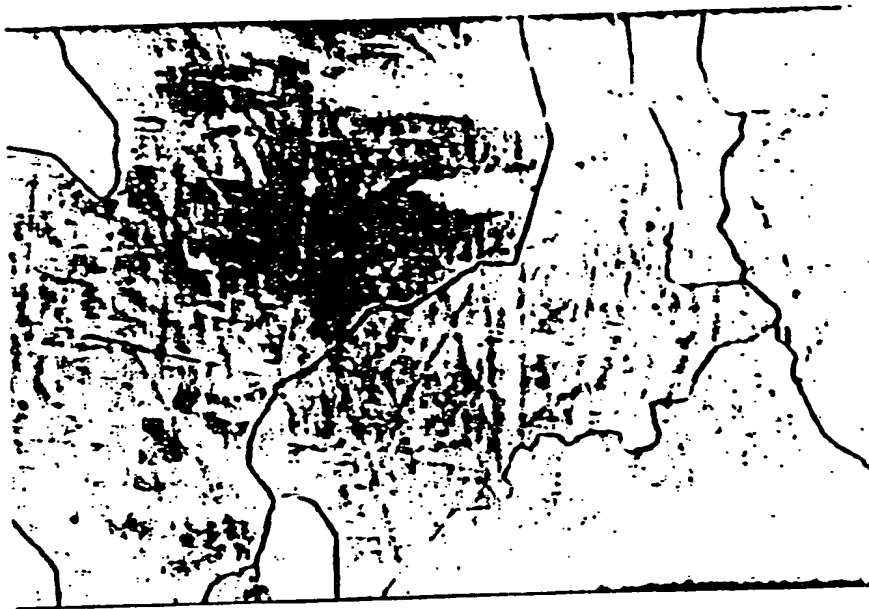


Fig. 3: PbCa 0,06 Sn 0,40; $t_A = 1000$ h; $T_A = 20^\circ\text{C}$
(LM) 150 X

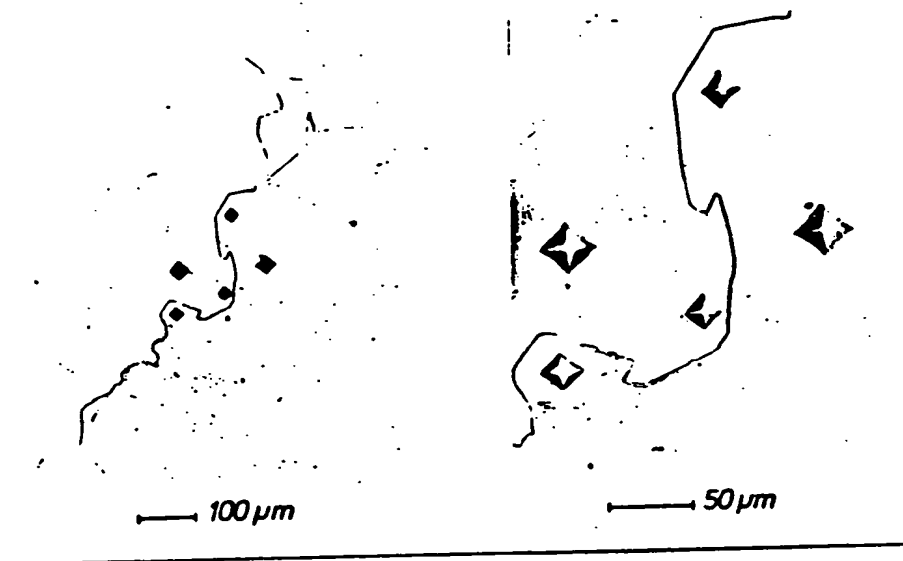


Fig. 4: PbCa 0,06 Sn 0,53; $t_A = 1$ h; $T_A = 20^\circ\text{C}$
(LM)

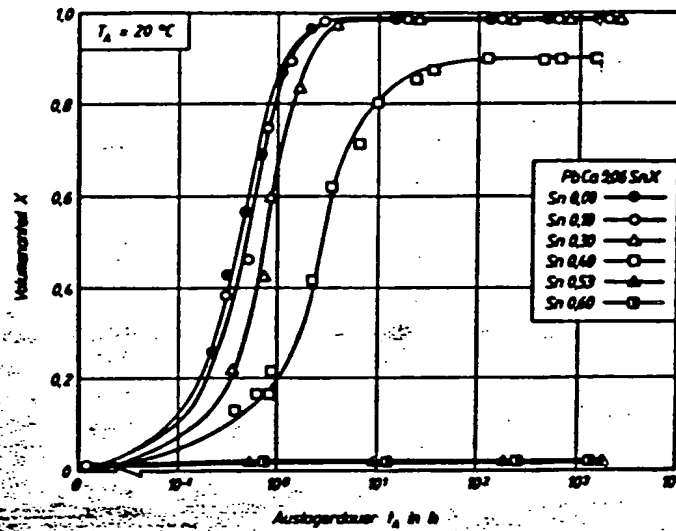


Fig. 5: Volumenanteil X diskontinuierlicher Ausscheidungszellen in Abhängigkeit von der Auslagerdauer t_A ; Scharparameter: Zinngehalt

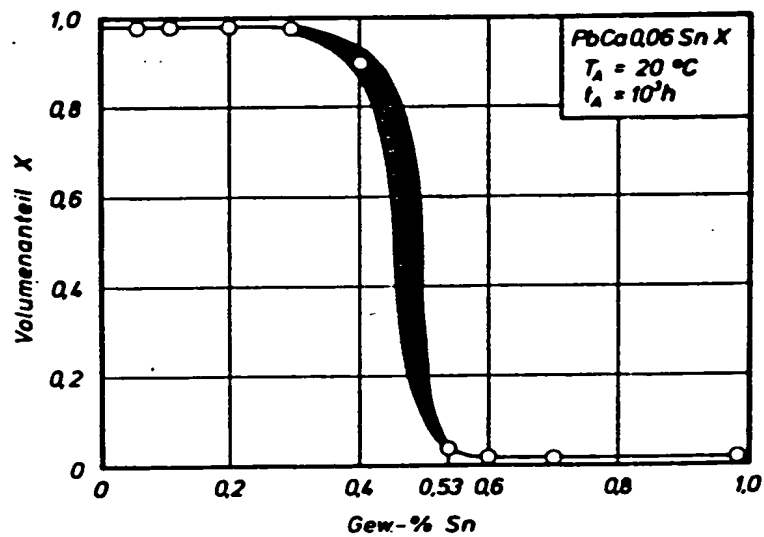


Fig. 6: Volumenanteil X diskontinuierlicher Ausscheidungszellen in Abhängigkeit vom Zinngehalt

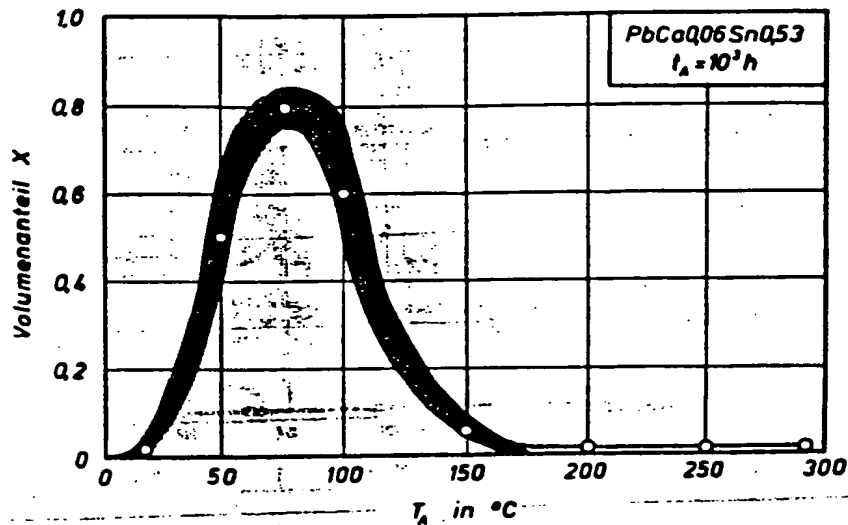


Fig. 7: Volumenanteil X diskontinuierlicher Ausscheidungszellen in Abhängigkeit von der Auslager-temperatur T_A

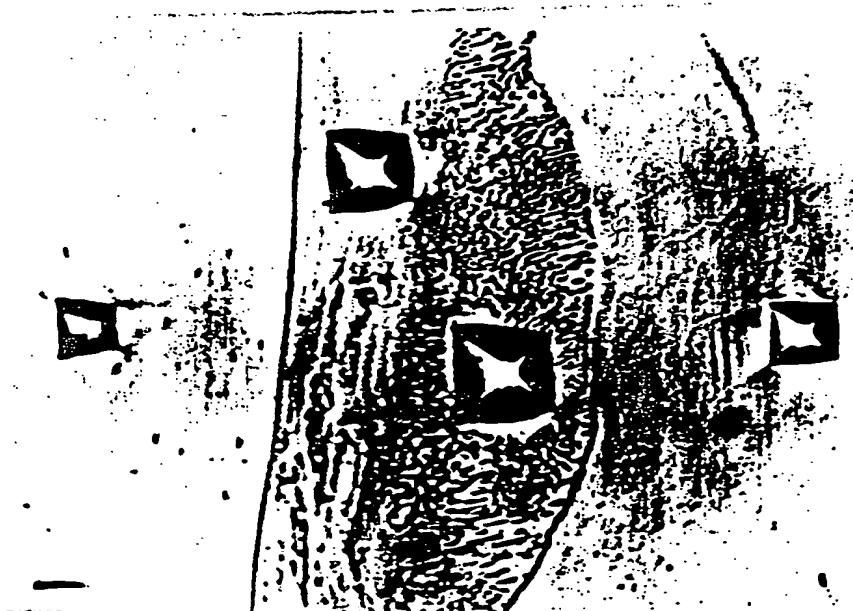


Fig. 8: Schmäler diskontinuierlicher Ausscheidungs-saum mit zunehmend gröber dispergierten Partikeln; $\text{PbCa}_{0.06}\text{Sn}_{0.70}$; $t_A = 3600 \text{ h}$; $T_A = 50^{\circ}\text{C}$ (LM) 500 X

2758940



Fig. 9: Diskontinuierlich ausgeschiedene kohärente CaPb_3 -Ausscheidungen; PbCa 0,06; $t_A = 120$ h; $T_A = 20^\circ\text{C}$ (TEM) 120 000 X

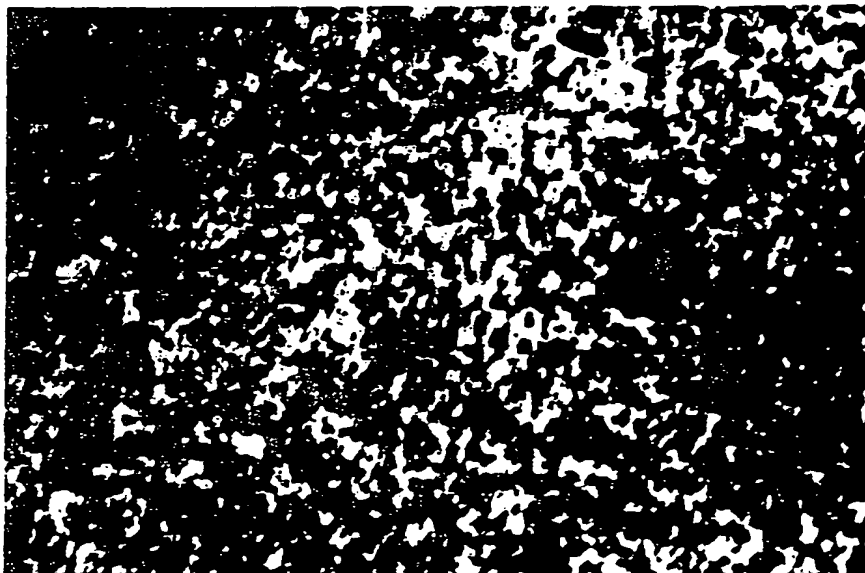


Fig. 10: Homogen ausgeschieden, fein dispergierte globulitische CaSn_3 -Ausscheidung; PbCa 0,06 Sn 0,70; $t_A = 500$ h; $T_A = 20^\circ\text{C}$ (TEM) 150 000 X

909827/0446

2758940

CaSn ₃ -Ausscheidung:				CaSn ₃ -Standard:			
KV= 20 FILT= 0 TOA= 36				KV= 20 FILT= 0 TOA= 36			
MODE: 2				MODE: 2			
STANDARD FACTORS: 1				STANDARD FACTORS: 1			
AT.N	LINE	WT-FRACT		AT.N	LINE	WT-FRACT	
20	1	.102		20	1	.102	
50	2	.999		50	2	.999	
0				0			
AT.N	F-STD			AT.N	F-STD		
20	.11042			20	.11042		
50	.994627			50	.994627		
STANDARD FACTORS: 0				STANDARD FACTORS: 0			
AT.N	LINE	F-STD		AT.N	LINE	F-STD	
20	1	.11042		20	1	.11042	
50	2	.994627		50	2	.994627	
32	3	1		32	3	1	
0				0			
AT.N	WT-FR			AT.N	WT-FR		
20	1.195			20	1.195		
50	.371			50	.371		
32	.097			32	.097		
0				0			
AT.N	% CMC			AT.N	% CMC		
20	13.8745			20	12.3273		
50	39.6576			50	35.6999		
32	11.9258			32			
0				0			
MORE?				MORE?			
STOP @ 3291				STOP @ 3291			

Fig. 11: Mit Korrekturprogramm berechnete quantitative Mikrosondenanalyse koagulierter CaSn₃-Ausscheidungen; Atomverhältnis Ca:Sn in den Ausscheidungen = 13,87:39,66

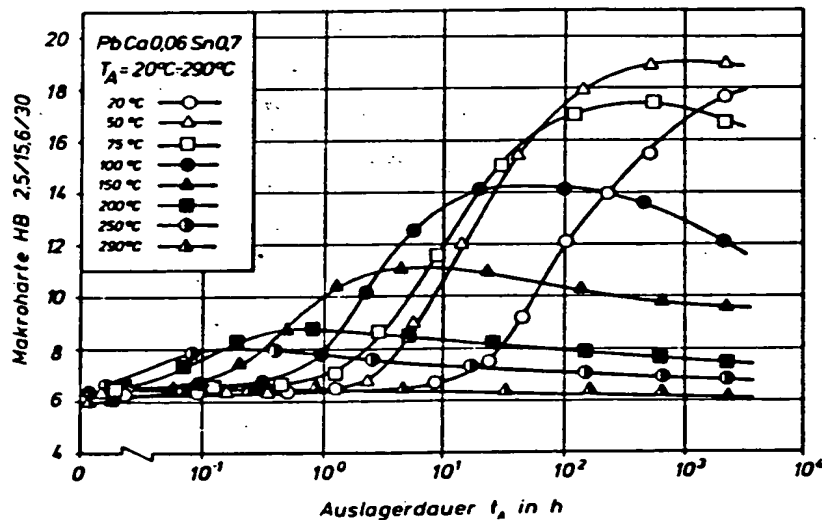


Fig. 12: Makrohärteisothermen; Scharparameter: Auslager-temperatur T_A

909827/0446

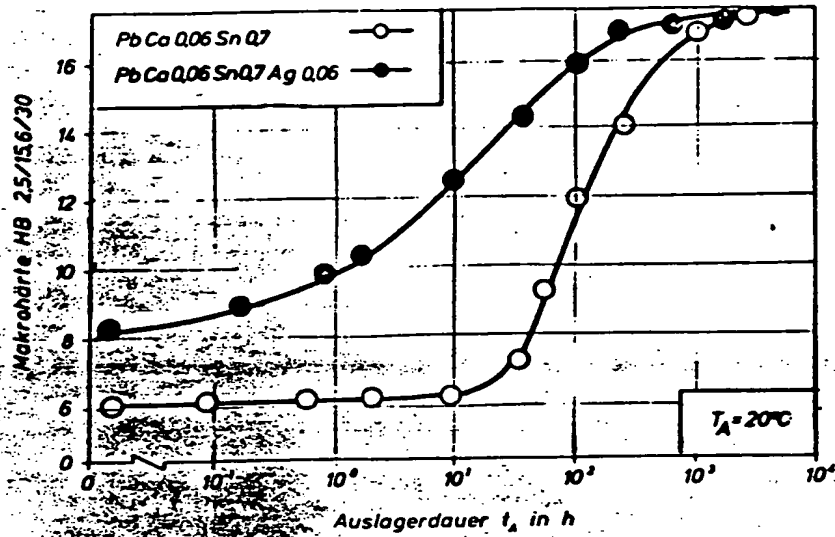


Fig. 13: Makrohärtisothermen; Aushärtungsbeschleunigung durch 0,06 Gewichtsprozent Silberzusatz

-15-

Numm r.:
Int. Cl. 2:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

27 53 940
C 22 C 11/08
30. Dezember 1977
5. Juli 1979

2758940

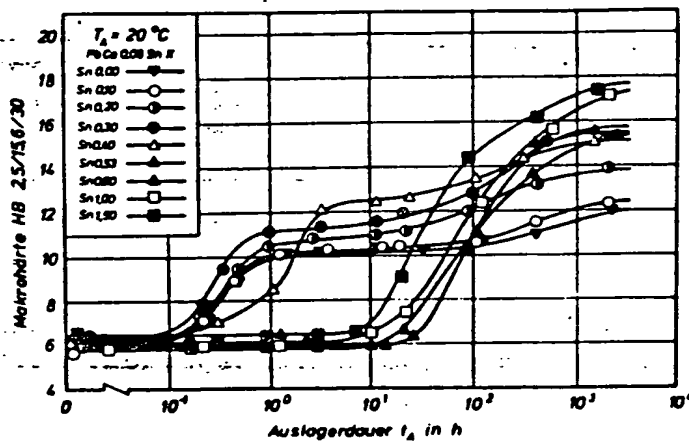


Fig. 1: Makrohärtisothermen; Auslagertemperatur $T_A = 20^\circ\text{C}$

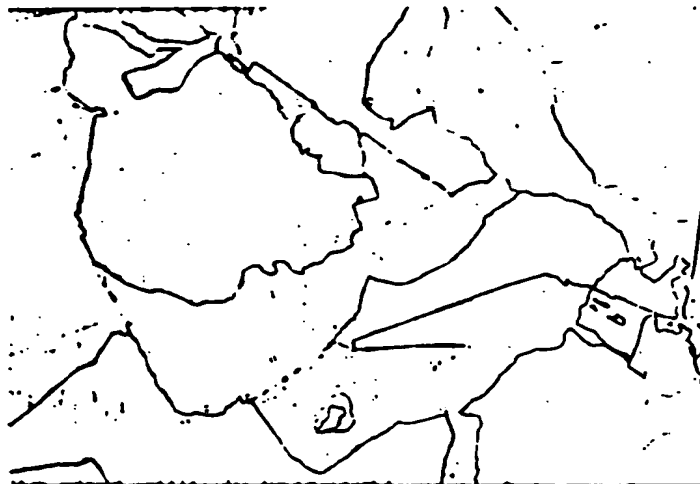


Fig. 2: Pb 0,06 Sn 0,10; $t_A = 1000$ h; $T_A = 20^\circ\text{C}$
(LM) 150 X

909827/0448